Beiträge

zur

Kenntniss der Kobaltoktaminsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Otto Blasberg

aus Deutz.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Meinem Vater

in Liebe und Dankbarkeit.

Die vor mehreren Jahrzehnten entdeckten und trotz mehrfacher Untersuchung noch wenig bekannten Metallammonium-Verbindungen wurden im Laufe der letzten Jahre von Seiten verschiedener Chemiker eingehender untersucht. Theils wurden die älteren Angaben berichtigt, theils die Versuche von anderen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen, um hierdurch die Constitution dieser Verbindungen einigermassen aufzuklären. Hier sind vor Allem die Arbeiten von Blomstrand und Cleve über die Platinbasen und die Arbeiten von Jörgensen über die Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen zu erwähnen.

Was speciell die Kobaltammonium-Verbindungen anbetrifft, so waren hauptsächlich die Roseo-, Purpureo- und Luteosalze am häufigsten Gegenstand der Untersuchung, während die von Fremy aufgefundenen Oxykobaltiake und Fuscokobaltsalze wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht so sehr zur näheren Untersuchung einluden. Im Jahre 1874 veröffentlichte Gibbs eine Arbeit über verschiedene Reihen der Kobaltammoniumbasen, und bald darauf erschienen auch die ausführlichen Untersuchungen von Jörgensen über die Roseo- und Purpureokobaltdekaminsalze. Im Jahre 1877 beschrieb Vortmann einige Verbindungen, welche der Kobaltoktaminreihe angehörten, und welche in mancher Beziehung ein den Roseo- und Purpureosalzen der Dekaminreihe analoges Verhalten zeigten. Jörgensen machte darauf aufmerksam, dass die Chloride dieser Oktaminsalze den von Fremy im Jahre 1858 und den von Cleve 1870 näher untersuchten ammoniakalischen Chromverbindungen analog zusammengesetzt sind.

Schon vor längerer Zeit wurde die Beobachtung gemacht, dass im Purpureokobaltchlorid zwei Atome Chlor fester gebunden seien, als die übrigen vier Atome. Dieses Verhalten führte eben Jörgensen auf die Chloro-, Bromo-, Sulfato- und Nitratopurpureokobaltsalze.

Von den Kobaltammonium-Verbindungen, welche acht Moleküle Ammoniak auf zwei Atome Kobalt enthalten, sind mehrere Reihen bekannt, die sich durch ihre Eigenschaften wesentlich von einander unterscheiden. Zwei derselben bieten viel Aehnlichkeit mit den Roseo- und Purpureodekaminsalzen und wurden deshalb als Roseo- und Purpureooktaminsalze bezeichnet. Die Chloride enthalten zwei Moleküle fester gebundenes Wasser, welches zwei Moleküle Ammoniak der Dekaminreihe vertritt:

Roseosalz: $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2H_2O$

$Co_2(NH_3)_8(H_2O)_2Cl_6 + 2H_2O$

Purpureosalz: $Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$

$Co_2(NH_3)_8(H_2O)_2Cl_6$.

Sowohl in der Dekaminreihe als auch in der Oktaminreihe lassen sich das Roseo- und Pupureosalz in einander überführen.

Die dritte Reihe bilden die Praseo-Kobaltsalze, von denen bisher nur wenige bekannt sind. Das Praseokobaltchlorid ist mit dem Purpureokobaltoktaminchlorid isomer, und können beide leicht in einander übergeführt werden.

Ausser diesen gesättigten sechssäurigen Verbindungen sind noch basische oder viersäurige Oktaminsalze bekannt, welche zwei neue Reihen bilden, deren Salze mit einander isomer sind. In die erste derselben gehören die Fuscokobaltsalze; von der zweiten ist bisher nur das Sulfat bekannt gewesen, welches von Jörgensen und fast gleichzeitig von Vortmann aufgefunden wurde. Diese beiden Reihen viersäuriger Salze lassen sich nicht in einander überführen.

Vorliegende Arbeit wurde zum Theil in der Absicht ausgeführt, unsere Kenntniss der Oktaminsalze durch Dar-

stellung neuer Verbindungen zu erweitern, ferner, um festzustellen, in welcher Beziehung die Reihen mit vier Säureradicalen im Molekül zu den Reihen der Oktaminsalze stehen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die gesättigten Oktaminsalze ebenfalls Verbindungen geben, welche den von Jörgensen eingehend untersuchten Nitrato-, Sulfato-, Chloro- u. s. w. Purpureosalzen der Dekaminreihe entsprechen; hierbei hat es den Anschein, als ob in den Oktaminsalzen nicht zwei, sondern vier Säureradicale fester gebunden sind als die übrigen. Es ergiebt sich dies schon aus der Betrachtung der von Gibbs im Jahre 1874 dargestellten Verbindungen, welche als Nitratooktaminsalze aufgefasst werden von der Formel:

$$(NO_2)_4 \cdot Co_2 (NH_3)_8 R_2.$$

Zum Schlusse wurde das Verhalten der Fuscosalze gegenüber Säuren betrachtet.

Was die Darstellung der gesättigten Oktaminsalze betrifft, so ging Vortmann,[1]) welcher sich bis jetzt am meisten mit dem Studium der Oktaminreihe befasst hat, von dem Kobaltoxydulcarbonat aus; später[2]) wandte er Purpureodekaminchlorid an, welches beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung mit viel Ammoniumcarbonat in Oktaminsalz übergeht. Ich habe nun gefunden, dass man auch direct von Kobaltoxydulsalzen ausgehen kann. Man löst Kobaltnitrat, -sulfat oder -chlorür in wenig Wasser auf und giesst die Lösung in eine concentrirte, mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat; es bildet sich hierbei eine schön violett-roth gefärbte Flüssigkeit, durch die man, behufs Oxydation des Kobaltsalzes, mehrere Stunden

[1]) Deutsche Chem. Ges. Berlin X. 154. 1454.
[2]) „ „ „ „ XV. 1890.

in der Kälte einen mässigen Luftstrom hindurch leitet. Nach beendigter Oxydation dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest ein und lässt dann die Oktaminsalze auskrystallisiren.

Bei der Oxydation der ammoniakalischen Lösung entstehen zunächst Kobaltdekaminsalze, welche sich abscheiden und erst beim Eindampfen in Salze der Oktaminreihe übergehen. Bisweilen, besonders wenn die Salzlösung concentrirt ist, scheiden sich die Dekaminsalze in Krystallen aus. Sie sind keine reinen Carbonate, sondern Nitrato-, Sulfato- oder Chlorocarbonate. Die Löslichkeit ist beim Nitratocarbonat geringer als bei den andern Salzen, und scheidet es sich daher leicht in Krystallen aus. Das Sulfatocarbonat konnte nur schwer — durch Fällung mit Alkohol — erhalten werden, während das Chloridcarbonat nicht dargestellt werden konnte.

Dekaminsalze.

Dekaminnitratocarbonat.

$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_3)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Die Darstellung des Salzes ist folgende: Man löst Kobaltnitrat in wenig Wasser und giesst die Lösung in eine concentrirte, mit vielem starken Ammoniak versetzte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat. Auf ca. 50 g Nitrat wurden 100 g Ammoniumcarbonat und 200 cbcm Ammoniak genommen. Alsdann leitet man zur Oxydation einen mässigen Luftstrom durch die Flüssigkeit, etwa 24 Stunden lang und zwar in der Kälte. In dieser Zeit hat sich beinahe alles Salz in Form kleiner matt-rother Krystalle abgeschieden. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur noch sehr wenig Kobalt. Die Krystalle wurden mit der Saugpumpe rasch von der Mutterlauge befreit, mehrere Male mit verdünnter Ammoniaklösung und zum Schlusse mit Alkohol ausgewaschen.

Analyse des Salzes:

1. 1,1207 g Substanz wurden mit conc. Schwefelsäure im Platintiegel schwach geglüht; sie ergaben 0,6124 g $CoSO_4 = 20{,}74\%$ Kobalt.

2. 0,4454 g Substanz, ebenso behandelt, lieferten 0,2430 g $CoSO_4 = 20{,}70\%$ Kobalt.

3. 1,2394 g Substanz wurden mit Natronlauge der Destillation unterworfen, das Destillat in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) aufgefangen und mit $^1/_4$ Normal-Ammoniak zurücktitrirt. Durch das überdestillirte Ammoniak wurden 40,05 cbcm Schwefelsäure gesättigt: hieraus berechnet sich der Gehalt an Ammoniak zu 29,31%.

4. 0,7425 g Substanz, auf gleiche Weise behandelt, neutralisirten 24,12 cbcm Schwefelsäure = 29,47% Ammoniak.

5. 0,2797 g Substanz wurden durch verdünnte Salzsäure zersetzt und die gebildete Kohlensäure in Natronkalkröhren aufgefangen und durch directe Wägung ermittelt; ich erhielt 0,0435 g CO_2, entsprechend 21,20% CO_3.

6. 0,3245 g Substanz, ebenso behandelt, ergaben 0,0498 g CO_2 = 20,93% CO_3.

7. 1,6876 g Substanz wurden mit Barytwasser versetzt und einige Zeit zum Kochen erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden war. Hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, welche den überschüssigen Baryt wieder ausfällte, während die Salpetersäure als salpetersaurer Baryt in Lösung blieb; letzterer wurde alsdann aus der filtrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es wurden 0,6502 g $BaSO_4$ erhalten, welche 20,49% NO_3 entsprechen.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_3)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	20,68	20,74	20,70%
Ammoniak	30,01	29,31	29,47%
Kohlensäure (CO_3)	21,12	21,20	20,93%
Salpetersäure (NO_3)	21,84	20,49	— %

Die beiden Moleküle Wasser entweichen bei 100° noch nicht, sondern erst bei höherer Temperatur, bei welcher das Salz selbst Zersetzung erleidet. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich, jedoch in warmem besser, wie in kaltem.

Ferrocyankalium giebt in essigsaurer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich in Natronlauge wieder löst. Hierbei bleibt ein geringer Rückstand von schwarz-brauner Farbe, wahrscheinlich Kobaltoxydhydrat. Der grüne Niederschlag scheint nichts anderes als Oxydulsalz zu

sein, indem das Salz in saurer Lösung reducirt wurde; in neutraler Lösung giebt Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag, aber erst beim Erwärmen. Derselbe wird durch Essigsäure violett-schwarz.

Natriumpyrophosphat giebt keinen Niederschlag, ebensowenig Trinatriumphosphat und Rhodankalium. Pikrinsäure fällt aus neutraler und ammoniakalischer Lösung einen gelben Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist.

Kaliumchromat erzeugt in essigsaurer Lösung ebenfalls einen gelben Niederschlag, dagegen nicht in ammoniakalischer Lösung.

Kieselfluorwasserstoff giebt in neutraler Lösung keinen Niederschlag: auf Zusatz von Essigsäure fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich in Ammoniak löst, wobei sich Kieselsäure als Gallerte abscheidet. Platinchlorid giebt einen gelben Niederschlag.

Dekaminkobaltsulfatocarbonat.

Dieses Sulfatocarbonat enthält weniger Kohlensäure und besitzt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (SO_4)_2 \cdot CO_3 + 4H_2O.$$

Die Darstellung desselben gelang nicht so leicht wie die des Nitrates. Kobaltsulfat wurde in wenig Wasser gelöst und in eine Lösung von Ammoniumcarbonat in conc. Ammoniak eingetragen. Dann wurde mehrere Tage lang Luft eingeleitet zur Ueberführung des Oxyduls in Oxyd; es fiel jedoch nicht, wie erwartet wurde, das Sulfatocarbonat aus, in Folge seiner grossen Löslichkeit. Auch durch Zusatz von Alkohol entstand keine Fällung in fester Form, sondern nur eine schwarze, ölige Masse, welche erst durch anhaltendes Reiben mit absolutem Alkohol in den festen Zustand überging und dann eine krümelige Masse darstellte.

Die Analyse ergab:

1. 0,4233 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,2118 g $CoSO_4 = 18{,}98\,\%$ Kobalt.

2. 0,2500 g Substanz wurden mit Natronlauge erhitzt. Das Destillat neutralisirte 7,73 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak), welche 27,61 % Ammoniak entsprechen.

3. 0,3989 g Substanz, aus angesäuerter Lösung mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,2903 g $BaSO_4 = 29{,}47\,\%SO_4$.

4. 0,4468 g Substanz, bei 100° getrocknet, verloren 0,0470 g = 10,51 % H_2O.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (SO_4)_2 \cdot CO_3 + 4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	19,19	18,95 %
Ammoniak	27,85	27,61 %
Schwefelsäure (SO_4)	31,38	29,47 %
Kohlensäure (CO_3)	9,80	— %
Wasser	11,76	10,51 %

Die Darstellung des Dekaminchloridcarbonates ist mir bis jetzt auf diesem Wege nicht gelungen. Jedenfalls ist die Löslichkeit desselben noch bedeutend grösser, als die des Sulfatocarbonates.

Gesättigte Kobaltoktaminsalze.

Kobaltoktaminnitratocarbonat.

Bei der Darstellung der gesättigten Oktaminsalze wurde, wie bereits in der Einleitung erwähnt, von den Kobaltoxydulsalzen (Nitrat, Sulfat, Chlorür) ausgegangen. Das betreffende Salz, in diesem Falle das Nitrat, wurde, wie zur Darstellung der vorher beschriebenen Dekaminsalze, in wenig Wasser gelöst und diese Lösung in eine starke Ammoniaklösung, in welcher sich Ammoniumcarbonat befand, eingetragen. Die Concentrationsverhältnisse waren dieselben, wie oben bereits angegeben. Das Ammoniumcarbonat kann direct als grobkörniges Pulver zugesetzt werden. Die so dargestellte Lösung wurde einem mässig starken Luftstrom ungefähr zwei Tage lang ausgesetzt, so dass man annehmen konnte, dass das Oxydulsalz vollständig ins Oxyd übergeführt sei. Die Flüssigkeit wurde nun erhitzt, wobei gewöhnlich das bei der Oxydation in der Kälte etwa abgeschiedene Dekaminsalz wieder in Lösung ging. Dann wurde heiss filtrirt, um etwaige Unreinlichkeiten sowie das nicht wieder in Lösung gegangene Dekaminsalz zu entfernen. Das Filtrat wurde weiter eingedampft; hierbei ist darauf zu achten, dass stets genügend Ammoniak zugegen ist, weshalb die Flüssigkeit immer stark nach Ammoniak riechen muss. Andernfalls zersetzt sich das Salz sehr leicht unter Bildung von braunem Kobaltoxydhydrat. Ist nicht genügend Ammoniumcarbonat vorhanden, so wird die Flüssigkeit sehr bald breiig und besteht dann entweder aus einem Gemenge von Oktamin- und Dekaminsalz, oder blos aus letzterem. Daher giebt man nach und nach während des Eindampfens kleine Mengen von Ammoniak und festem Ammoniumcarbonat hinzu. Hat die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, so fängt das Nitratocarbonat an, sich in feinen, nadelförmigen Krystallen abzuscheiden. Ist ein Theil ausgefallen, so ist es gut, das Abdampfen

zu unterbrechen und diesen Theil zu entfernen, weil bei weiterem Eindampfen sich oft dasselbe Salz, aber mit anderem Wassergehalt absetzt. Man fügt deshalb zu der übrig gebliebenen Flüssigkeit noch etwas Ammoniak und Ammoniumcarbonat und dampft diesen Theil für sich allein weiter ein. Auf diese Weise erhielt ich eine rationelle Ausbeute; auch war das Salz, wenngleich klein-, so doch schön krystallinisch ausgeschieden. Durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser, und darauf mit Alkohol, wurde das Salz gereinigt und schliesslich durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet. Wegen der verhältnissmässig grossen Ausbeute, sowie wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit und Luftbeständigkeit stellte ich mir dieses Salz in grösserer Menge dar und benutzte es als Ausgangspunkt zur Darstellung einer Reihe anderer Verbindungen.

Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,4067 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gaben 0,2448 g $CoSO_4$ = 22,83 % Kobalt.

2. 0,3149 g Substanz, ebenso behandelt, ergaben 0,1890 g $CoSO_4$ = 22,76 % Kobalt.

3. 0,3804 g Substanz sättigten 11,05 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 26,34 % Ammoniak.

4. 0,6028 g Substanz sättigten 17,55 cbcm Schwefelsäure = 26,40 % Ammoniak.

5. 0,1711 g Substanz wurden mit Eisenchlorürlösung reducirt, das gebildete Stickstoffoxyd über ausgekochter Natronlauge in einer graduirten Röhre aufgefangen; ich erhielt 11 cbcm NO bei 14° C und 747,5 mm Barometerstand = 22,97 % N_2O_5 = 23,31 % NO_3.

6. 0,3700 g Substanz wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die ausgetriebene Kohlensäure im Natronkalkrohre aufgefangen. Die Gewichtszunahme des Rohres betrug 0,0669 g = 18,08 % CO_2 = 24,65 % CO_3.

7. 0,3712 g Substanz, ebenso behandelt, ergaben 0,0669 g Gewichtszunahme = 18,02 % CO_2 = 24,57 % CO_3.

8. 0,4858 g Substanz verloren bei $100^0 - 110^0$ 0,0181 g = 3,72 % H_2O.

9. 0,5224 g verloren bei derselben Temperatur 0,0188 g = 3,59 % H_2O.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	22,77	22,83	22,76 %
Ammoniak	26,44	26,40	26,34 %
Kohlensäure (CO_3)	23,25	24,57	24,65 %
Salpetersäure (NO_3)	24,05	23,30	— %
Wasser	3,49	3,72	3,59 %

Das Salz ist sowohl in heissem wie in kaltem Wasser leicht löslich und kann aus seinen Lösungen durch Alkohol wieder ausgefällt werden; es bildet dann ein kleinkrystallinisches Pulver.

Pikrinsäure giebt einen gelben Niederschlag.

Ferricyankalium giebt keinen Niederschlag, Ferrocyankalium ebenfalls nicht in neutraler Lösung; setzt man einige Tropfen Essigsäure hinzu, so entsteht zuerst eine Trübung, dann eine hellbraune Fällung.

Platinchlorid giebt einen ziegelrothen Niederschlag.

Natriumpyrophosphat, Trinatriumphosphat, Quecksilbersalze, Kaliumchromat, Rhodankalium und Kieselfluorwasserstoffsäure haben keine Einwirkung auf das Salz.

Kobaltoktaminsulfatocarbonate.

Wendet man an Stelle des Kobaltnitrates das Kobaltsulfat an und verfährt, was Oxydation und Eindampfen anbelangt, genau wie bei den schon beschriebenen Salzen, so erhält man wiederum Salze mit zwei Säureradicalen; doch sind in diesem Falle zwei Salze gefunden worden. War nämlich die Menge des beim Eindampfen des oxy-

dirten, ammoniakalischen Kobaltlösung zugesetzten Ammoniumcarbonates zu gering, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem aus feinen, langen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Dieses Salz krystallisirte mit vier Molekülen Wasser und besitzt auf zwei Moleküle Schwefelsäure ein Molekül Kohlensäure.

Analyse des Salzes:

1. 0,8806 g Substanz verloren bei 100° 0,1000 g = 11,35 % Wasser. Der Rückstand wurde mit conc. Schwefelsäure abgeraucht und ergab 0,4538 g $CoSO_4$ = 19,55 % Kobalt.

2. 0,2778 g Substanz gaben 0,1453 g $CoSO_4$ = 19,83 % Kobalt.

3. 0,2444 g Substanz, mit verdünnter Natronlauge destillirt sättigten 6,48 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak) = 24,02 % Ammoniak.

4. 0,5636 g Substanz, mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,4405 g $BaSO_4$ = 32,16 % SO_4.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4)_2 \cdot CO_3 + 4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	20,33	19,83 %
Ammoniak	23,60	24,02 %
Schwefelsäure (SO_4)	33,24	32,16 %
Kohlensäure (CO_3)	10,38	— %
Wasser	12,46	11,35 %

Dieses Salz bildet sich, wie oben bemerkt, aus der anfangs dunkelrothen Flüssigkeit als breiige Masse, welche beim langsamen Erkalten und längeren Stehen allmälig in lange, dünne Nadeln übergeht. Filtrirt man jedoch den Brei sofort ab, saugt ihn mit der Saugpumpe ordentlich ab und wäscht ihn mehrere Male mit Alkohol aus, so erhält man nach dem Trocknen eine blass-rosarothe Masse, welche aus einzelnen, dünnen Schichten besteht und sich abblättern lässt.

Im zweiten Falle, nämlich wenn Ammoniumcarbonat in genügender Menge vorhanden ist, scheiden sich beim Eindampfen der tiefrothen Flüssigkeit schöne, dunkelroth gefärbte, bis zu 3 cm lange, prismatische Krystalle ab, welche dem monoklinischen System anzugehören scheinen. Diese Krystalle waren schon nach einmaligem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und darauf mit Alkohol vollständig lufttrocken und liessen sich lange Zeit ohne Zersetzung an der Luft aufbewahren. Wegen ihrer prächtigen krystallinischen Beschaffenheit, sowie auch wegen der äusserst leichten Darstellungsweise verdient dieses Salz als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Oktaminverbindungen vor dem Nitratocarbonat den Vorzug, und habe ich mich später vielfach dieses Salzes bedient.

Analyse:

1. 0,2321 g Substanz, bei 100^0—110^0 getrocknet, verloren 0,0240 g = 10,29% Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,1380 g $CoSO_4$ = 22,46% Co.

2. 0,2161 g Substanz, mit Bariumchlorid gefüllt, gaben 0,0984 g $BaSO_4$ = 15,62% SO_3 = 18,73% SO_4.

3. 0,2627 g Substanz, mit Natronlauge destillirt, sättigten 7,5 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 25,86% Ammoniak.

4. 0,2538 g Substanz, mit verdünnter Salzsäure behandelt und die entweichende Kohlensäure im Natronkalkrohre aufgefangen, ergab eine Gewichtszunahme von 0,0438 g = 17,32% CO_2 = 23,61% CO_3.

5. 0,4626 g Substanz, bei 100^0 getrocknet, verloren 0,0498 g = 10,76% Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure behandelt, ergab 0,2693 g $CoSO_4$ = 22,08% Co.

6. 0,6034 g Substanz, mit Natronlauge destillirt, sättigten 17,45 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak) = 26,03% Ammoniak.

Aus obigen Analysen berechnet sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot SO_4 \cdot (CO_3)_2 + 3\,H_2O$$ [1])

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	22,42	22,46	22,51 %
Ammoniak	26,03	25,86	26,03 %
Schwefelsäure (SO_4)	18,33	18,73	— %
Kohlensäure (CO_3)	22,90	23,61	— %
Wasser	10,31	10,29	10,76 %

Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Pikrinsäure giebt in neutraler Lösung einen gelben Niederschlag, der beim Erwärmen in Ammoniak löslich ist. Platinchlorid bringt einen rosa-rothen Niederschlag hervor, der in Essigsäure und Alkohol unlöslich ist. Die meisten übrigen Reagentien sind ohne Einwirkung auf dieses Salz.

Dasselbe Salz, mit 4 aqua, erhielt ich auf folgende Weise: Ich beabsichtigte aus dem Sulfatocarbonat vermittelst Salmiak die Kohlensäure zu verdrängen. Ich setzte daher zu einer Lösung dieses Salzes einen Ueberschuss von festem Salmiak, erwärmte die Flüssigkeit ganz wenig und fällte sofort mit Alkohol. In schön flimmernden Blättchen setzte sich ein seidenglänzendes Salz ab. Bei der Analyse fand ich jedoch keine Spur von Chlor, sondern das Salz war Sulfatocarbonat mit vier Wasser.

Analyse:

1. 0,2131 g Substanz verloren bei 100° 0,0288 g = 13,51 % Wasser. Der Rückstand mit conc. Schwefelsäure abgeraucht gab 0,1237 g $CoSO_4$ = 22,11 % Kobalt.

2. 0,2650 g Substanz sättigten 7,2 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak) = 24,61 % Ammoniak.

3. 0,2761 g Substanz mit Bariumchlorid gefällt, gaben 0,1136 g $BaSO_4$ = 16,94 % SO_4.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot SO_4 \cdot (CO_3)_2 + 4\,H_2O$$

[1]) Vortmann erwähnt bereits früher ein Salz dieser Formel. Dasselbe bestand jedoch aus kleinen dünnen Blättchen; auch giebt Vortmann keine Analyse dieses Salzes an.

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	21,67	21,11%
Ammoniak	25,17	24,61%
Schwefelsäure (SO_4)	17,74	16,94%
Wasser	13,28	13,51%

Kobaltoktaminchloridcarbonate.

Auf dieselbe Weise, wie das Nitrato- und Sulfatocarbonat wurde auch das

Oktaminchloridcarbonat

erhalten, indem Kobaltchlorür angewandt wurde. Da jedoch das Chloridcarbonat unter diesen Salzen das löslichste ist, so musste die Lösung beinahe zur Trockne eingedampft werden, bevor sich dasselbe abschied. Ich erhielt so eine dunkelroth bis schwarz gefärbte, krystallinische Kruste.

Die Analyse ergab:

1. 0,1380 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, ergaben 0,1535 g $CoSO_4 = 24,45\%$ Kobalt.

2. 0,2024 g Substanz sättigten bei der Destillation mit Natronlauge 6,35 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 28,45% Ammoniak.

3. 0,3655 g Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,4164 g Chlorsilber = 28,17% Chlor.

4. 0,3639 g Substanz verloren bei 100°—110° 0,0281 g = 6,72% Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure erhitzt, gab 0,2373 g $CoSO_4 = 24,74\%$ Co.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_4 \cdot CO_3 + 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	23,89	24,45	24,74%
Ammoniak	27,74	28,45	— %
Kohlensäure (CO_3)	12,20	—	— %
Chlor	28,84	28,17	— %
Wasser	7,32	7,72	— %

Ein zweites Chloridcarbonat wurde erhalten, indem ein Theil des oben beschriebenen Nitratocarbonates mit conc. Salmiaklösung bis nahe zum Kochen erhitzt und die Lösung mit Alkohol gefällt wurde. Wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so zersetzte sich das Salz; es schied sich ein voluminöser, weinrother Niederschlag ab, der sich jedoch bald zu einer krystallinischen Masse umsetzte. Das Auswaschen darf nur mit kleinen Mengen ammoniakhaltigen Wassers geschehen, weil das Salz allzuleicht wieder in Lösung geht.

Analyse:

1. 0,3598 g Substanz verloren bei 100° 0,0101 g = 2,80% Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,2330 g $CoSO_4$ = 24,57% Kobalt.

2. 0,4021 g Substanz sättigten 14,4 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm 0,00906 g Ammoniak) = 28,50% Ammoniak.

3. 0,3814 g Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,2658 g Chlorsilber = 17,23% Chlor.

Es resultirt hieraus die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_2 \cdot (CO_3)_2 + H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	25,38	24,57%
Ammoniak	29,47	28,50%
Chlor	15,32	17,23%
Wasser	3,89	2,80%

Anmerk. Dass die gefundenen Resultate von den

berechneten stellenweise stark abweichen, möge seine Erklärung darin finden, dass die Salze äusserst leicht löslich und in Folge dessen schwer rein darstellbar sind.

In dem bereits mehrfach erwähnten Nitratocarbonat lässt sich die Kohlensäure durch andere, stärkere Säuren austreiben, und man erhält so eine Reihe von Oktaminsalzen, welche als Nitratoverbindungen angesehen werden können. Die Umsetzung geht hierbei meist glatt von statten. Hier ist zunächst das

Nitratokobaltoktaminsulfat

zu erwähnen, welches entsteht, wenn man zu obigem Nitratocarbonat die zur Austreibung der Kohlensäure nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure setzt, dann zum Kochen erhitzt und mit Alkohol fällt. Man erhält so ein hochroth gefärbtes, krystallinisches Salz; zuweilen fällt diese Verbindung als schwarze, ölige Masse aus, welche alsdann mit Alkohol verrieben in festen Zustand übergeht.

Analyse des Salzes:

1. 0,1052 g Substanz verloren bei 100^0—110^0 0,0062 g = 5,89% Wasser; der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,0522 g $CoSO_4$ = 19,78% Kobalt.

2. 0,1619 g Substanz sättigten 3,85 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 21,56% Ammoniak.

3. 0,0855 g Substanz, mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,0645 g $BaSO_4$ = 25,89% SO_3 = 30,82% SO_4.

4. 0,0919 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gaben 0,0460 g $CoSO_4$ = 18,99% Kobalt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 + 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	19,38	19,87	18,99%
Ammoniak	22,50	21,56	— %
Schwefelsäure (SO_4)	31,69	30,82	— %
Wasser	5,94	5,89	— %

Das hellrosarothe Salz wurde beim Erhitzen auf 100°—110° dunkler. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wurde die kirschrothe Lösung des Salzes blauviolett.

Pikrinsäure gab einen gelben Niederschlag, der sich in Essigsäure löste.

Ferrocyankalium brachte in neutraler Lösung einen braunen Niederschlag hervor, der durch Essigsäure grün wurde.

Ferricyankalium gab einen braunen Niederschlag.

Natriumpyrophosphat erzeugte einen rothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löste.

Dasselbe Salz, aber mit 4 Molekülen Krystallwasser, erhält man, wenn das mit der berechneten Schwefelsäuremenge versetzte Nitratocarbonat in der Kälte mit Alkohol gefällt wird.

Analyse des Salzes:

1. 0,2588 g Substanz verloren bei 100° 0,0304 g = 11,79% Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,1248 g $CoSO_4$ = 18,37% Kobalt.

2. 0,4074 g Substanz, mit Natronlauge destillirt, neutralisirten 9,05 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 20,14% Ammoniak.

3. 0,3960 g Substanz, mit Bariumchlorid gefällt, gaben 0,2841 g $BaSO_4$ = 29,54% SO_4.

Die Formel dieses Salzes ist demnach

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 + 4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	18,29	18,37%
Ammoniak	21,24	20,14%
Schwefelsäure (SO_4)	29,92	29,54%
Wasser	11,21	11,79%

Dieses Salz verhält sich gegen die beim vorigen Salze angeführten Reagentien genau wie jenes.

Bei der Fällung der Nitratocarbonatlösung mit conc. Salpetersäure in der Kälte erhält man das Nitratokobaltoktaminnitrat:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (NO_3)_4 + 2H_2O,$$

dessen Analyse bereits früher von Vortmann[1]) veröffentlicht worden ist.

Löst man das Nitratocarbonat in wenig Wasser und setzt conc. Salzsäure hinzu, so scheidet sich unter starkem Aufschäumen der entweichenden Kohlensäure sofort ein krystallinischer Niederschlag von violett-rother Farbe ab. Nach einigem Stehen, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war, wurde der Niederschlag abfiltrirt, einige Male mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgewaschen.

[1]) Deutsche Chem. Ges. Berlin XV. 1893.

Die Filtration geschah der conc. Salzsäure wegen durch einen Platinkonus. Das Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,5731 g Substanz verloren bei 100° 0,0651 g = 11,35 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure eingedampft und schwach geglüht, gab 0,2873 g $CoSO_4$ = 19,02 % Kobalt.

2. 0,3199 g Substanz sättigten 8,5 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak) = 24,07 % Ammoniak.

3. 0,3515 g Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,3241 g Chlorsilber = 22,80 % Chlor.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht mithin der Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot Cl_4 + 4H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	19,85	19,02 %
Ammoniak	23,03	24,07 %
Chlor	23,96	22,80 %
Wasser	12,17	11,35 %

Das

Nitratojodid

entsteht, wenn man das Nitratocarbonat in wenig Wasser löst und mit festem Jodkalium in der Kälte versetzt. Es bildet dann einen voluminösen, zusammengeballten Niederschlag von röthlicher, an der Luft bald schwarz werdender Farbe. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Jodkaliumlösung ausgewaschen. Ich erhielt das Salz mehrere Male, jedoch immer in sehr minimaler Menge, sodass ich mich auf die Bestimmung des Jods beschränken musste.

0,2879 g Substanz wurden mit Braunstein und 2%iger Essigsäure destillirt; das Destillat wurde in Jodkalium-

lösung aufgefangen und mit Natriumhyposulfit (1 cbcm = 0,0025935 g Jod) titrirt. Es wurden verbraucht 60,8 cbcm Natriumhyposulfit = 54,77 % Jod.

Nach dieser Bestimmung kommt dem Salz die Formel zu:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot J_4 + 2\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Jod	55,07	54,77 %.

Ausser den bis jetzt angeführten Verbindungen, welche aus dem Nitratocarbonat dargestellt wurden, habe ich noch folgende Salze erhalten: Bei denselben ging ich vom neutralen Oktaminsulfatocarbonat

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4)_2 \cdot CO_3 + 4\,H_2O \text{ aus.}$$

Diese Salze können als Bromo- resp. Jodopurpureooktaminsalze betrachtet werden. Das

Bromokobaltoktaminsulfat

entsteht aus obigem Sulfat durch Fällung mit festem Bromkalium und Auswaschen mit verdünnter Bromkaliumlösung.

0,0737 g des Salzes wurden mit salpetersaurem Silber gefällt und ergaben 0,0464 g Bromsilber = 26,79 % Brom.

Das Salz besitzt demnach die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot Br_2 \cdot (SO_4)_2$$

	Berechnet:	Gefunden:
Brom	26,39	26,79 %.

Das

Jodokobaltoktaminsulfat

entsteht durch Fällung des genannten Sulfatocarbonates mit festem Jodkalium. Der Niederschlag war, ebenso wie bei dem angeführten Bromosalze, äusserst gering; er

besass eine braungelbe Farbe. Auch hier musste ich mich auf eine Bestimmung beschränken, und zwar auf die des Jods.

0,3044 g des Salzes wurden mit Braunstein und 2%iger Essigsäure destillirt und das Jod in Jodkaliumlösung aufgefangen. Dieselben brauchten 6 cbcm Natriumhyposulfitlösung (1 cbcm = 0,01263 g Jod) = 36,52 % Jod.

Für die Formel

$$Co_2 (NH_3)_8 \cdot J_2 \cdot (SO_4)_2$$

ergiebt die Rechnung 36,26 % Jod.

Bei der Fällung einer Purpureokobaltoktaminchloridlösung mit festem Jodkalium entstand ein braun gefärbter, blättrig-krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung

$$Co_2 (NH_3)_8 \cdot (H_2O)_2 \cdot J_2 \cdot Cl_4.$$

0,1550 g Substanz wurden mit Braunstein und Essigsäure, wie oben, destillirt und in Jodkaliumlösung aufgefangen. Es wurden 21,95 cbcm Natriumhyposulfitlösung (1 cbcm = 0,0025935 g Jod) neutralisirt. Dies entspricht 36,69 % Jod.

	Berechnet:	Gefunden:
Jod	37,01	36,69 %.

Bei den zuletzt genannten Brom- und Jodverbindungen bot die Fällung jedesmal einen prächtigen Anblick. Die Verbindungen schieden sich aus in Form kleiner, in allen Farben schillernder Blättchen, die sich langsam in der Flüssigkeit zu Boden senkten.

Basische Oktaminsalze.

Vor einigen Jahren beschrieb Vortmann[1]) ein Salz, welchem die Formel

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 3H_2O$$

beigelegt wurde.

Dieses Salz ist in Wasser und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe auf. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so geht das Salz in das normale, violett gefärbte Sulfat der Oktaminreihe über. Dasselbe unlösliche Salz hat auch Jörgensen[2]) erhalten, er fand jedoch nach einer vorläufigen Analyse nur zwei Moleküle Krystallwasser in demselben. Da auch Vortmann keine Analyse des Salzes angegeben hat, so habe ich das Salz nach den von Vortmann veröffentlichten Vorschriften mehrmals dargestellt und gefunden, dass es bei 100° nur zwei Moleküle Wasser abgiebt, das dritte Molekül entweicht erst bei ca. 140°. Das Salz bildet entweder kleine sechsseitige Blättchen oder prismatische Kryställchen von schwarzbrauner oder richtiger bräunlicher, violetter Farbe. Es löst sich in mässig conc. Salzsäure mit grünlich-brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch conc. Salzsäure als dunkelgrün gefärbtes Chlorid, durch Sublimatlösung vollständig als braunes Quecksilberdoppelsalz ausgefällt. Bisweilen besitzt das unlösliche Sulfat eine rothe Farbe — wie Roseokobaltdekaminsulfat — und löst sich in conc. Schwefelsäure mit hellrother Farbe auf. Die Zusammensetzung desselben ist aber dieselbe wie jene des dunkelbraun gefärbten Salzes, auch zeigt es gegen Salzsäure und Quecksilberchlorid dasselbe Verhalten. Das Salz wird auf folgende Weise dargestellt:

Man löst ungefähr 20 g Kobaltnitrat in möglichst wenig Wasser, trägt die Lösung in ungefähr 100 g conc.

[1]) Monatshefte für Chemie 1885. VI. 412.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1885. N. F. 31. S. 70.

Ammoniak ein, erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, filtrirt und lässt erkalten. Durch die abgekühlte Flüssigkeit lässt man einen mässig starken Luftstrom streichen. Sehr bald findet die Bildung von salpetersaurem Oxykobaltiak statt, welches sich leicht in der in die Flüssigkeit tauchenden Glasröhre festsetzt und dieselbe verstopft, so dass sie öfters herausgenommen und gereinigt werden muss. Nach 2—3 Stunden ist die Bildung des Oxykobaltiaks vollendet; dasselbe wird abfiltrirt. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach 12—24stündigem Stehen scheidet sich ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag ab, der aus zwei Salzen besteht, welche nach Entfernung der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser getrennt werden können. In Lösung geht Roseokobaltsulfat, ungelöst bleibt das erwähnte, in rothbraunen Prismen krystallisirende Sulfat. Ich habe, wie bereits bemerkt, dieses Salz in verschiedenen Färbungen erhalten, von roth bis beinahe schwarz. Ich habe sie alle analysirt, aber keinen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung gefunden.

Analyse des Salzes:

1. 0,0948 g Substanz verloren bei 100° 0,0065 g = 6,85 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, ergab 0,0553 g $CoSO_4$ = 22,13 % Co.

2. 0,1291 g Substanz mit Natronlauge destillirt, neutralisirten 3,45 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00906 g Ammoniak) = 25,26 % Ammoniak.

3. 0,0870 g Substanz, mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,0750 g $BaSO_4$ = 35,50 % SO_4.

4. 0,1347 g Substanz verloren bei 100° 0,0088 g = 6,54 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,0798 g $CoSO_4$ = 22,48 % Kobalt.

5. 0,1871 g Substanz mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,1642 g $BaSO_4$ = 36,11 SO_4.

Aus diesen Analysen ergiebt sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot H_2O + 2\,H_2O$$

oder $Co_2(NH_3)_8 \cdot (H_2O)_2 \cdot O \cdot (SO_4)_2 + 2\,H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:	
Kobalt	22,00	22,13	22,48 %
Ammoniak	25,54	25,26	— %
Schwefelsäure (SO_4)	35,97	36,11	35,50 %
Wasser (bei 100°)	6,74	6,85	6,53 %

Das dem Sulfat entsprechende Chlorid wurde durch Auflösung des Sulfates in verdünnter Salzsäure und Fällung mit conc. Salzsäure erhalten. Es ist ein dunkelgrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver und besitzt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 + 2\,H_2O.$$

0,0869 g Substanz wurden mit Silbernitrat gefällt und ergaben 0,1048 g Chlorsilber = 29,82 % Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	30,44	29,82 %

Durch Fällung der salzsauren Lösung des basischen Sulfates mit Quecksilberchlorid wurde ein Salz erhalten, welches in schwarzen, seideglänzenden Blättchen ausfiel.

Analyse des Salzes:

1. 0,0873 g wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt und auf gewogenem Filter bestimmt; es wurden erhalten 0,0414 g HgS = 40,89 % Hg.

2. 0,2939 g Substanz wurden im Wasserstoffstrome geglüht; es blieben zurück 0,0371 g = 12,62 % Kobalt.

3. 0,1538 g Substanz wurden mit Silbernitrat gefällt; sie ergaben 0,1840 g Chlorsilber = 29,57 % Chlor.

Es kommt mithin diesem Salze folgende Formel zu:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot 2\,HgCl_2$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	12,08	12,62 %
Quecksilber	41,20	40,89 %
Chlor	29,18	29,57 %

Ebenso wurde die salzsaure Lösung des basischen Sulfates mit Platinchlorid versetzt, wobei das Platindoppelsalz in Form glänzender schwarzer Blättchen ausfiel.

Analyse des Platindoppelsalzes:

1. 0,1309 g Substanz verloren bei 100° 0,0035 g = 2,67 % Wasser. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Es wurden 0,1909 g Chlorsilber erhalten = 35,98 % Chlor. Der beim Auslaugen zurückgebliebene Theil wurde mit conc. Schwefelsäure abgeraucht und dann schwach geglüht. Der Rückstand wog 0,0809 g und bestand aus $Pt + Co\,SO_4$. Letzteres wurde mit heissem Wasser ausgelaugt und der Rückstand wiederum geglüht und gewogen. Es blieben zurück 0,0315 g = 24,04 % Platin. Diese 0,0315 g von obigen 0,0809 g subtrahirt, ergeben 0,0494 g für $Co\,SO_4$ = 14,33 % Kobalt. Hieraus berechnet sich die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	14,98	14,33 %
Platin	24,83	24,04 %
Chlor	36,16	35,98 %
Wasser	2,29	2,67 %

Es ergiebt sich mithin aus der Analyse dieser Verbindungen, dass dieselben einer neuen Reihe von Oktaminsalzen angehören, deren Radical $Co_2(NH_3)_8(OH)_2$ vier-

werthig ist und zwei Hydroxylgruppen enthält, welche nicht durch Säureradicale ersetzt werden. Erst durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure tritt Zersetzung ein unter Bildung von Purpureokobaltoktaminsulfat.

Fuscokobaltsalze.

Diese Salze bilden sich, wenn ammoniakalische Kobaltoxydullösungen längere Zeit mit Luft oder Sauerstoff in Berührung bleiben. Auch entstehen dieselben durch Zersetzung der Oxykobaltiake mit Wasser; den Namen erhielten diese Salze von Fremy[1]) wegen ihrer braunen Farbe. Bis jetzt hat man noch keine von diesen Verbindungen krystallinisch erhalten können, sondern man erhält sie in amorpher Form durch Fällung mit Alkohol oder Einleiten von Ammoniakgas bis zur Sättigung in ihre braunen Lösungen. Beim Kochen der letzteren zersetzen sich die Salze langsam, schneller bei Gegenwart von Alkalien und zwar unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat. In der Kälte geben Kali- und Natronlauge keinen Niederschlag; Schwefelsäure und Salpetersäure verursachen gelbe Fällungen, die durch Kochen roth werden. Die Fuscosalze sind isomer mit den vorhin beschriebenen basischen Salzen, unterscheiden sich jedoch von denselben durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Das dem schwer löslichen basischen Sulfat isomere schwefelsaure Fuscosalz wurde dargestellt nach der von Vortmann[2]) beschriebenen

[1]) Annal. Chem. Phys. [3] 35. 286. J. B. 1852. 408.
[2]) Monatshefte für Chemie, 1885 VI. 418.

Methode: 20 g krystallisirtes Kobaltsulfat wurden in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung in 100 g Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,912 eingetragen, bis zur vollständigen Lösung des Kobaltsalzes erwärmt, dann abgekühlt und Luft durchgesogen. Man beobachtet sofort an der Oberfläche und an den Gefässwänden die Entstehung kleiner, grünlich brauner Kryställchen von schwefelsaurem Oxykobaltiak. Leitet man nun noch weiter Luft ein, so verschwindet das Oxykobaltiak wieder vollständig, indem es sich wieder zersetzt. Nach drei Stunden war sämmtliches Salz wieder verschwunden in Folge Zersetzung. Diese Flüssigkeit versetzt man zur Fällung sofort mit Alkohol; es bildet sich ein syrupartiger Niederschlag, der sich sehr leicht wieder in Wasser löst. Die Lösung wird filtrirt, abermals mit Alkohol gefällt, und der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Salz ist Fuscosalz von der Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot 2\,SO_4 + 3\,H_2O.$$

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass dasselbe ein basisches Salz der Roseooktaminreihe wäre. In der That nimmt es bei Behandlung mit verdünnten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) dieselben auf; es entstehen aber keine Oktaminsalze, sondern es findet ein Zerfall des Moleküls statt, indem unter gleichzeitiger Bildung von Kobaltoxydulsalz, Verbindungen der Roseokobaltdekaminreihe entstehen. Erhitzt man gleichzeitig, so entstehen meist Salze der Purpureokobaltdekaminreihe.

Auf verschiedene Art und Weise habe ich nun Fuscosalze durch Säuren zersetzt. Ich löste schwefelsaures Fuscosalz in wenig Wasser und setzte conc. Salzsäure hinzu; es entstand sofort ein rother Niederschlag von der Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6 + 2\,H_2O,$$

während die von diesem filtrirte Flüssigkeit eine blaugrüne Farbe besass und fast nur Kobaltoxydulsalz enthielt.

Dasselbe Salz entstand, wenn ich schwefelsaures Fuscosalz in fester Form direct mit conc. Salzsäure übergoss. Es schied sich jetzt ein grauer Niederschlag ab, der, mit Wasser befeuchtet, eine braunrothe Farbe annahm, jedoch nicht so roth, wie der obige Niederschlag. Zum Belege führe ich hier zwei Analysen des Dekaminsalzes an, welches ich erhielt, indem ich das Fuscosalz einmal in Lösung (a), das andere Mal in fester Form (b) mit conc. Salzsäure in der Kälte behandelte.

Analyse.

a) 1. 0,1972 g Substanz verloren bei 100° 0,0149 g = 7,55 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgedampft und schwach geglüht, gab 0,1136 g $CoSO_4$ = 21,86 % Kobalt.

2. 0,4134 g Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,6492 g Chlorsilber = 38,83 % Chlor.

3. 0,5152 g Substanz, mit Natronlauge destillirt, sättigten 17,13 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 30,15 % Ammoniak.

b) 1. 0,2158 g Substanz verloren bei 100° 0,0170 g = 7,87 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,1239 g $CoSO_4$ = 21,79 % Co.

2. 0,2868 g Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,4514 g Chlorsilber = 38,57 % Chlor.

3. 0,2377 g Substanz mit Natronlauge destillirt, sättigten 8,2 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 31,28 % Ammoniak.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6 + 2\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
		a.	b.
Kobalt	21,88	21,86	21,79 %
Ammoniak	31,76	30,86	31,28 %
Chlor	39,63	38,83	38,57 %
Wasser	6,70	7,55	7,87 %

Dasselbe Salz, aber mit einem Molekül Wasser, erhielt ich, wenn wiederum das feste schwefelsaure Fuscosalz mit Salzsäure, aber dieses Mal mit verdünnter, übergossen und etwas erwärmt wurde, jedoch nicht bis zum Kochen. Es schied sich alsdann ein gelblich-rother Niederschlag ab von der Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6 + H_2O.$$

Analyse des Salzes:

1. 0,3802 g Substanz verloren bei 100° 0,0148 g = 3,89 % Wasser. Der Rückstand, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gab 0,2224 g $CoSO_4$ = 22,19 % Kobalt.

2. 0,1645 g Substanz sättigten 6,3 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,008536 g Ammoniak) = 32,67 % Ammoniak.

3. 0,3201 g Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,5276 g Chlorsilber = 40,79 % Chlor.

4. 0,2360 g Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,3896 g Chlorsilber = 40,85 %.

Aus diesen Analysen ergab sich obige Formel.

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	22,64	22,19 %
Ammoniak	32,87	32,67 %
Chlor	41,01	40,79 % 40,85 %
Wasser	3,47	3,89 %

Das schwefelsaure Fuscosalz ging ebenfalls in dasselbe Dekaminsalz über, jedoch ohne Wasser, wenn ich es in wenig Wasser löste und mit Salmiak im Ueberschuss versetzte. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und stehen gelassen. Das Salz schied sich als rothes Pulver ab.

Die Analyse ergab:

1. 0,3593 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht, gaben 0,2229 g $CoSO_4$ = 23,54 % Co.

2. 0,2798 g Substanz, mit Natronlauge destillirt, sättigten 10,43 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,00907 g Ammoniak) = 33,80 % Ammoniak.

3. 0,1213 g Substanz, mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,2056 g Chlorsilber = 41,89 % Chlor.

Hieraus folgt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_6.$$

Das schwefelsaure Fuscosalz, in wenig Wasser gelöst und mit Salpeter gekocht, geht in das Dekaminsalz über, welches kein Krystallwasser enthält. Es hat die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_3)_6.$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,3941 g Substanz, mit conc. Schwefelsäure behandelt, gaben 0,1828 g $CoSO_4$ = 17,59 % Co.

2. 0,3893 g Substanz sättigten 11,4 cbcm Schwefelsäure (1 cbcm = 0,008536 g Ammoniak) = 25,02 % Ammoniak.

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	17,79	17,59 %
Ammoniak	25,82	25,02 %.

Bei der Umsetzung ging die Farbe der anfangs dunkelrothen Lösung in hellrosa über, worauf das Salz als röthlicher Niederschlag sich abschied.

Diese leichte Zersetzbarkeit der Fuscosalze macht es wahrscheinlich, dass in denselben das Ammoniak dieselbe Stellung einnimmt, wie in den Oxykobaltiaken, aus welchen sie ja auch entstehen. Da in diesen letzteren und in den von Vortmann dargestellten Fuscosalzen vor einigen Jahren angenommen wurde, dass die Hydroxylgruppen direct mit dem Kobalt verbunden seien, wodurch der leichte Zerfall in Kobaltoxydulsalz zu erklären wäre, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in den übrigen beständigeren Kobaltoktaminsalzen sämmtliche sechs Affinitäten des Kobaltdoppeltatoms mit Ammoniak direct in Verbindung stehen. In dem unlöslichen, basischen Sulfat könnte man, um seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zu erklären, eine innere Anhydridbildung annehmen und seine Formel in folgender Weise schreiben:

$$Co_2(NH_3)_8 \cdot O \cdot (SO_4)_2 \cdot 2H_2O + 2 \text{ aqua}.$$

Es würde, wie das Purpureokobaltoktaminchlorid, zwei Moleküle Wasser enthalten, welche erst bei der beginnenden Zersetzung des Salzes entweichen. Welche Stellung diese zwei Moleküle Wasser im Molekül einnehmen und ob der Sauerstoff in diesen Fällen als 4werthiges Element wirkt, wie dieses Jörgensen bei den Kobaltroseodekaminsalzen annimmt, darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Uebersicht der neu dargestellten Salze:

a) Dekaminsalze:

$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_3)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (SO_4)_2 \cdot (CO_3) \cdot 4H_2O.$

b) Oktaminsalze:

1. neutrale:

$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4)_2 \cdot (CO_3) \cdot 4H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4) \cdot (CO_3)_2 \cdot 3H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4) \cdot (CO_3)_2 \cdot 4H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_4 \cdot (CO_3) \cdot 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 4H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot Cl_4 \cdot 4H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot J_4 \cdot 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4)_2 \cdot Br_2.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (SO_4)_2 \cdot J_2.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot Cl_4 \cdot J_2 \cdot 2H_2O.$

2. basische:

$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot H_2O + 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot 2H_2O.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot 2HgCl_2.$
$Co_2(NH_3)_8 \cdot (OH)_2 \cdot Cl_4 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O.$

c) Fuscosalze.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Classen, sowie dem Privatdocenten Herrn Dr. G. Vortmann, unter dessen Leitung die Arbeit angefertigt wurde, für ihre freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.